

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338543

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl. C07D209/08
B01J 23/66
B01J 23/96
B01J 38/12
B01J 38/20
B01J 38/50
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-151885

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 22.05.2001

(72)Inventor : KOTANI MAKOTO
YAMAMOTO SADAOKI
INOKI SATORU

(54) METHOD FOR PRODUCING INDOLE COMPOUNDS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an indole compound from an aniline compound and an ethylene glycol compound, by which the reaction activity deterioration and low reaction activity of a regenerated catalyst system can be solved.

SOLUTION: This method for producing the indole compound from the aniline compound and the ethylene glycol compound is characterized by burning off carbonaceous substances deposited on a deteriorated catalyst used for the reaction, subjecting the treated catalyst to an oxidative activation treatment at a high temperature, and finally bringing the catalyst into contact with the aniline compound and the ethylene glycol compound to carry out a reductive activation treatment. Thereby, the reaction activity deterioration and low reaction activity of a regenerated catalyst system can be solved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-338543

(P2002-338543A)

(43)公開日 平成14年11月27日(2002.11.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 D 209/08		C 0 7 D 209/08	4 C 2 0 4
B 0 1 J 23/66		B 0 1 J 23/66	Z 4 G 0 6 9
23/96		23/96	Z 4 H 0 3 9
38/12		38/12	B
38/20		38/20	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-151885(P2001-151885)

(22)出願日 平成13年 5 月22日(2001. 5. 22)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72)発明者 小谷 誠

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社社内

(72)発明者 山本 貞明

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社社内

(74)代理人 100076613

弁理士 苗村 新一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インドール類の製造方法

(57)【要約】

【課題】 アニリン類とエチレングリコール類とからインドール類を製造するにおいて、再生触媒系の反応活性低下および低い反応活性を解決する方法を提供する。

【解決手段】 アニリン類とエチレングリコール類とからインドール類を製造するに際して、反応に使用して劣化した触媒に沈着した炭素質を燃焼除去した後、高温で酸化活性化処理を実施し、最後に、アニリン類とエチレングリコール類を接触させて還元活性化処理することにより、再生触媒系の反応活性低下および低い反応活性を解決できる。

(2) 002-338543 (P2002-陣 莉)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニリン類とエチレングリコール類を原料とし、I b族金属含有触媒の存在下、気相接触反応させインドール類を製造する方法において、反応に使用して劣化した触媒を、(1)沈着炭素質の燃焼除去処理、次いで(2)高温で酸化活性化処理、最後に(3)アニリン類および/またはエチレングリコール類と接触させて還元活性化処理を実施することを特徴とするインドール類の製造方法。

【請求項2】 沈着炭素質の燃焼除去処理を200～450℃の温度範囲で実施し、酸化活性化処理を酸素濃度2vol%以下である不活性ガスにより実施する請求項1記載のインドール類の製造方法。

【請求項3】 酸化活性化処理を、空気、O₂又はN₂Oを酸化剤として350～650℃の温度範囲で、5時間以上実施する請求項1又は2記載のインドール類の製造方法

【請求項4】 アニリン類および/またはエチレングリコール類を接触させ還元活性化する温度が200～500℃の範囲である請求項1～3記載のインドール類の製造方法。

【請求項5】 I b族金属がCu、Ag及びAuから選ばれた一種以上を有効成分として含有する触媒である請求項1～4記載のインドール類の製造方法。

【請求項6】 反応に使用して劣化した触媒を沈着炭素質の燃焼除去処理、次いで高温で酸化活性化処理、最後に還元活性化処理をした後、アニリン類とエチレングリコール類を該活性化触媒により反応させるサイクルを繰り返す請求項1～5記載のインドール類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アニリン類とエチレングリコール類よりインドール類を製造する方法に関する。より詳しくは、アニリン類とエチレングリコール類よりインドール類を製造する方法において使用した触媒を再生使用することを特徴とするインドール類の製造方法に関する。インドール類は化学工業原料として知られ、特に香料やアミノ酸合成原料として重要な化合物として利用されている。

【0002】

【従来の技術】従来より、安価な原料であるアニリン類とエチレングリコール類を用いてインドール類を合成する検討は盛んに行われており、有効な触媒系が見出されてきた。例えば、Cu-Cr触媒、Cu-Co触媒、Pd/SiO₂触媒、Pt/SiO₂触媒(特開昭56-36451号公報)、CdS触媒(特開昭56-169668号公報)などが挙げられるが、いずれの触媒系も反応活性低下が激しい、反応活性が低いなどの欠点を有しており、実用触媒としての使用に耐えない。これらの

欠点を改善する方法として、既に特開昭57-206656号(US-4476310)において、アニリンまたはアニリン類とエチレングリコール類とを、比表面積10m²/g以上の担体に担持した銀触媒の存在下に反応させるインドールまたはインドール類の製造方法が提案されている。

【0003】しかし、これらの触媒を用いて反応を行っても、特開昭61-115065号公報(US-4831158)に記載されているように、反応時間の経過とともに触媒は劣化し、エチレングリコール類の転化率およびインドール類への選択率が低下して、インドール類の収率が悪くなる。劣化した触媒は特開昭61-115065号公報、特開昭61-115066号公報で開示した方法で再生される。劣化した触媒の再生は、沈着炭素質の燃焼除去と酸化活性化および還元活性化処理よりなり、例えば、沈着炭素質の燃焼除去処理は、反応系内をN₂で置換し、反応管の温度を250～300℃とした後、酸素を1.3～1.8vol%含むN₂ガス5～15Ncm/secを流して触媒に沈着した炭素質を燃焼除去する。更に、反応管の温度を450～500℃まで昇温して、空気に切替え、10～15時間で酸化活性化処理を行う。ついで、還元活性化処理は、通常、常圧下で、還元温度は300～350℃の範囲で水を還元剤として5～15Ncm/secで1～3時間送り触媒を還元活性化する。

【0004】劣化した触媒は、炭素質の燃焼除去と酸化活性化および還元活性化処理を実施して再生し、反応を繰り返すことはできる。しかしながら、これらの方法を用いても、触媒活性の失活は避けられず、反応活性が低下する欠点は改善されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アニリン類とエチレングリコール類とからインドール類を製造するに際して、再生触媒系の反応活性低下の抑制方法および反応活性を向上する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】アニリン類とエチレングリコール類とからインドール類を製造するに際して、反応に使用して劣化した触媒に沈着した炭素質を燃焼除去した後、高温で酸化活性化処理を実施し、最後に、アニリン類および/またはエチレングリコール類を接触させて還元活性化処理することにより、本発明の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、(1) アニリン類とエチレングリコール類を原料とし、I b族金属含有触媒の存在下、気相接触反応させインドール類を製造する方法において、反応に使用して劣化した触媒を、(1)沈着炭素質の燃焼除去処理、次いで(2)高温で酸化活性化処理、最後に(3)アニリン類および/またはエチレングリコール類と接触させて還元活性化処理を実施することを特徴とす

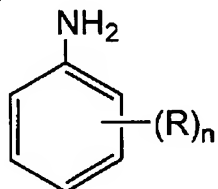
(3) 002-338543 (P2002-E0 荊

るインドール類の製造方法、(2)沈着炭素質の燃焼除去処理を200～450℃の温度範囲、酸化活性化処理を酸素濃度2vol%以下である不活性ガスにより実施する前記(1)のインドール類の製造方法、(3)酸化活性化処理を、空気、O₂又はN₂Oを酸化剤として350～650℃の温度範囲で、5時間以上実施する前記(1)又は(2)のインドール類の製造方法、(4)アニリン類および/またはエチレングリコール類を接触させ還元活性化する温度が200～500℃の範囲である前記(1)～(3)のインドール類の製造方法、(5)Ib族金属がCu、Ag及びAuから選ばれた一種以上を有効成分として含有する触媒である前記(1)～(4)のインドール類の製造方法、(6)反応に使用して劣化した触媒を沈着炭素質の燃焼除去処理、次いで高温で酸化活性化処理、最後に還元活性化処理をした後、アニリン類とエチレングリコール類を該活性化触媒により反応させるサイクルを繰り返す前記(1)～(5)のインドール類の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の方法において使用されるアニリン類とは、一般式(I)

【化1】



(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基または、アルコキシ基を示し、nは1から5までの整数である。)で表わされる化合物である。例えば、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、o-ヒドロキシアニリン、m-ヒドロキシアニリン、p-ヒドロキシアニリン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、3,4-ジメチルアニリン、3,5-ジメチルアニリン、2,4-ジメチルアニリン等が例示される。またエチレングリコール類は、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,2,4-ブタントリオール、グリセリン、2,3-ブタンジオール等が例示される。

【0008】本発明の方法に使用される触媒は、元素の周期律表Ib族元素であるCu、Ag及びAuから選ばれた一種以上を有効成分として含有する触媒系であり、これらと複合可能な元素として、B、C、O、Mg、Al、Li、P、S、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Se、Sr、Mo、Ru、Rh、Pd、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ce、W、Ir、Pt、Tl、Pb、Bi、Tbなどをあげることができる。前述の触媒

は単独、あるいは通常の担体であるケイソウ土、活性白土、ゼオライト、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、クロミア、トリア、マグネシア、カルシアまたは酸化亜鉛などに担持して使用される。Ib族元素の原料としては、Cu及びAgの場合、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物、有機酸塩等、Auの場合は、塩化金酸、塩化金酸アルカリ金属類、シアン化金、シアン化金アルカリ金属類等が一般的に使用できる。

【0009】触媒の調製法としては、通常の混練法、共沈法、含浸法及び前述の各法を組み合わせた方法などが適用可能である。例えば、イ、各種の原料を混合し、少量の水を添加し、ニーダー等で混練する方法、ロ、各種原料を水溶液とし、これに沈殿剤を加え、不溶性の沈殿として共沈させる方法、ハ、各種担体に対し各種原料を含浸させる方法、などで調製できる。得られた触媒組成物は、通常180℃以下で乾燥し、適当な造粒添加剤、成形助剤などを添加し成形したり、あるいは触媒組成物をそのまま破碎して使用する。本発明の方法では、このような触媒をインドール類の製造に使用して劣化したものを、後述の沈着炭素質の燃焼除去処理、酸化活性化処理、ついで還元活性化処理を行って、繰り返し使用する。

【0010】本発明の方法で、アニリン類とエチレングリコール類との反応は、触媒の存在下、気相で実施されるが、固定床、流動床または移動床のいずれの反応様式でも可能である。反応装置に導入するアニリン類とエチレングリコール類は、アニリン類1モルに対してエチレングリコール類0.01～5モルの範囲、好ましくは0.05～1モルの範囲である。原料であるアニリン類とエチレングリコール類の導入量は、液空間速度(LHSV)で0.01～10hr⁻¹の範囲であり、あらかじめ蒸発器にて気化後、反応装置に導入する。またその際に、水蒸気、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、窒素、ネオン、アルゴンなどをキャリアガスとして同伴させても良い。中でも、水蒸気、水素、一酸化炭素は触媒のサービスライフを増大させる効果を有する為、好ましい。反応温度は200～600℃の範囲、好ましくは250～500℃の範囲である。反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでも実施可能であるが常圧及び加圧状態の方が好ましい。

【0011】以上の条件によるインドール類の製造に一度以上使用した触媒は、つぎのように沈着炭素質の燃焼除去処理、酸化活性化処理、最後に還元活性化処理される。沈着炭素質の燃焼除去処理は、劣化した触媒が、触媒上に炭素質が析出しているのを、これを燃焼除去する。触媒に沈着した炭素質を燃焼除去処理するに際し、触媒を反応器から抜かずそのまま行うことがコスト的に有利であるが、抜き出して行ってもよい。燃焼除去処理方法としては、例えば、劣化した触媒を200～450℃の温度範囲で、酸素を5vol%以下含有する不活

(4) 002-338543 (P2002-043)

性ガスと接触させる方法があげられる。この再生方法において、酸素濃度は5vol%以下の範囲、好ましくは2vol%以下であり、不活性ガスとしては窒素、アルゴン、ヘリウム、一酸化炭素、水蒸気等が使用される。燃焼除去の際の処理圧力は加圧、減圧、常圧下のいずれでも実施可能であるが一般には常圧下で行われる。沈着炭素質の燃焼除去は触媒に沈着した炭素質がガスクロマトグラフィーで炭酸ガスや一酸化炭素として検出されなくなるまで行われる。

【0012】沈着炭素質の燃焼除去処理操作に引続いて酸化活性化処理を実施する。触媒を酸化活性化処理するに際し、触媒を反応器から抜かずそのまま行うことがコスト的に有利であるが、抜き出して行ってもよい。この酸化活性化処理において、酸化剤は O_2 、 N_2O 、空気などであり、単独で、あるいはこれらを混合して使用してもよい。また窒素ガスなどの不活性ガスで希釈して用いてもよい。使用する酸化剤の濃度は、特に制限されないが、経済性の理由から空気、または空気と窒素ガスの混合ガスを用いることが好ましい。ガスの供給流量は酸素濃度や触媒層での圧力損失等を考慮して決められるが、通常、 $5m/sec$ 以下でよい。酸化活性化処理の温度は、 $350^{\circ}C$ から $600^{\circ}C$ の範囲が好ましく、 $450^{\circ}C$ から $600^{\circ}C$ が特に好ましい。酸化活性化時間は、触媒の種類、処理温度や酸化剤の種類・濃度・供給量により変化するが、ある時間で触媒性能は一定となるため、それ以上の処理は不要である。処理圧力は加圧、減圧、常圧下のいずれでも良い。通常、加圧ないし常圧においては、少なくとも5時間以上、好ましくは10～20時間で酸化活性化処理を行うことが好ましい。この操作を行うことによって触媒の安定性が向上し長時間にわたり高活性な反応を実施できる。5時間以上、好ましくは10～20時間の酸化活性化処理を行う。

【0013】最後に、沈着炭素質の燃焼除去処理と酸化活性化処理をした触媒をつぎのような方法で還元活性化処理を行う。還元活性化処理するに際し、触媒を反応器から抜かずそのまま行うことがコスト的に有利であるが、抜き出して行ってもよい。この還元活性化処理において、還元剤はアニリン類またはエチレングリコール類のいずれかを単独で使用しても、あるいはこれらの混合物を使用してもよい。また、単独又は混合物を、さらに不活性化化合物で希釈して用いても良いし、窒素ガスなどの不活性ガスを同時に供給しても良い。使用する還元剤のアニリン類および／またはエチレングリコール類の使用量は特に制限はないが、アニリン類の供給量は触媒容積に対し、液空間速度(LHSV)で通常、0から $100hr^{-1}$ 、好ましくは0.05から $100hr^{-1}$ である。エチレングリコール類の供給量は触媒容積に対し、液空間速度(LHSV)で通常、0から $100hr^{-1}$ 、好ましくは0.05から $100hr^{-1}$ である。還元活性化温度は $200\sim500^{\circ}C$ 、好ましくは $200\sim450$

$^{\circ}C$ 、さらに好ましくは $250\sim400^{\circ}C$ である。還元活性化時間は、触媒の種類、処理温度や還元剤の種類・濃度・供給量により変化するが、ある時間で触媒性能は一定となるため、それ以上の処理は不要である。処理圧力は加圧、減圧、常圧下のいずれでも良い。通常、加圧ないし常圧においては、少なくとも1分以上、好ましくは5分以上で活性化処理を行うことが好ましい。以上の操作を順に行うことによって再生した触媒の活性を向上し長時間にわたり高活性な反応を実施でき、繰り返しの使用に於いても、高活性な状態を維持できる。以上のように実施する酸化処理後触媒の「アニリン類および／またはエチレングリコール類による還元処理」は、本発明方法の特徴であり、本発明に係わるインドール類製造において、触媒の活性の低下を抑え、インドールの選択率をより長い反応時間維持することができる。また、本発明の方法は、触媒の活性化処理とインドール類の製造反応が同一の反応機で行えるので、これらの処理-反応のサイクルを繰り返すことにより、インドールの製造コスト面からも有利な方法である。

【0014】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

水ガラスと硝酸亜鉛を原料として共沈法で SiO_2-ZnO 担体を調製した。この担体に銀を10wt%担持して銀担持触媒を調製した。この触媒250mlを内径20mmのステンレス製反応管に充填して、反応管を $365^{\circ}C$ に保ち、あらかじめ気化させたアニリン、エチレングリコール、および水のモル比で8:1:30の原料を $180g/hr$ で、また、同時に水素ガスを $40NL/hr$ で反応管に供給し、インドール合成反応を0.4MPa下で行った。一定時間反応させた後、以下の手順で触媒の再生を行った。触媒に付着した炭素質の燃焼除去は、反応系内を N_2 で置換し、反応管温度を $300^{\circ}C$ とした後、酸素を1.5vol%含む N_2 ガス 約 $150NL/hr$ を流して行った。次いで、反応管の温度を $500^{\circ}C$ 、空気雰囲気下15時間、触媒を酸化活性化処理した。その後、 N_2 雰囲気下で $320^{\circ}C$ まで降温、アニリンとエチレングリコールのモル比8:1の還元液をLHSV0.30 hr^{-1} で、窒素(52NL/hr)と共に送り、30分間還元活性化処理を実施した。その後、触媒再生前と同じ条件で再び反応を行った。

【0015】反応でのエチレングリコールの転化率、およびインドールの選択率を表1に示した。なお、エチレングリコールの転化率およびインドールの選択率は以下の定義に従う。

エチレングリコールの転化率(%) = $\left[\frac{\text{(消費されたエチレングリコールのモル数)}}{\text{(供給したエチレングリコールのモル数)}} \right] \times 100$

(5) 002-338543 (P2002-陣Z43)

インドールの選択率(%) = (生成したインドールのモル数) / (反応したエチレングリコールのモル数) × 100

【0016】比較例1

実施例1に示した方法に準じ、反応前に還元活性化処理のみ実施せず、反応を行った。この結果も表-1に示した。

【表1】

表-1

	反応回数	反応結果	反応時間 (hr)		
			25	75	150
実施例 1	1	エチレングリコールの転化率 (%)	100.0	100.0	99.8
		インドールの選択率 (%)	83.2	84.4	82.9
	2	エチレングリコールの転化率 (%)	100.0	100.0	99.6
		インドールの選択率 (%)	84.0	84.8	83.7
比較例 1	1	エチレングリコールの転化率 (%)	100.0	98.8	96.1
		インドールの選択率 (%)	77.9	76.7	74.4
	2	エチレングリコールの転化率 (%)	100.0	97.9	94.2
		インドールの選択率 (%)	76.3	75.4	73.2

【0017】実施例2及び比較例2

実施例1、比較例1に示した方法に準じ、触媒のみをえて反応を行った。なお、触媒は、市販のシリカ担体(比表面積280m²/g)に銅を3.4%担持したもので

ある。反応でのエチレングリコールの転化率、およびインドールの選択率を表-2に示した。

【表2】

表-2

	反応回数	反応結果	反応時間 (hr)		
			25	75	150
実施例 2	1	エチレングリコールの転化率 (%)	100.0	84.3	72.9
		インドールの選択率 (%)	68.5	67.5	67.1
	2	エチレングリコールの転化率 (%)	99.8	83.1	71.1
		インドールの選択率 (%)	67.7	65.5	65.1
比較例 2	1	エチレングリコールの転化率 (%)	100.0	79.1	68.8
		インドールの選択率 (%)	64.6	59.7	55.5
	2	エチレングリコールの転化率 (%)	98.6	76.7	66.9
		インドールの選択率 (%)	63.9	57.7	52.1

【0018】

【発明の効果】反応に使用して劣化した触媒に沈着した炭素質を燃焼除去し、ついで、高温で酸化活性化処理を実施し、最後に、アニリン類および/またはエチレングリコール類を接触させ、還元活性化処理をすることによって、触媒再生後の転化率及び選択率が、長時間反応後

もほとんど減少することなく、活性の持続性を大幅に改善し、高活性な反応を実施できる。すなわち、本発明の方法によって、アニリン類とエチレングリコール類からインドール類を製造する方法において、用いる触媒を再生処理して繰り返し使用するインドール類の工業的製造方法が提供される。

(6) 002-338543 (P2002-)43

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
B 0 1 J 38/50		B 0 1 J 38/50	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 猪木 哲
千葉県袖ヶ浦市長湊580番32 三井化学株
式会社内

Fターム(参考) 4C204 AB05 BB04 DB01 EB01 FB01
GB01
4G069 AA03 AA10 BB01C BB02A
BB02B BB04A BB04B BC30A
BC31A BC32A BC32B BC33A
BC35A BC35B BD02C BD06C
CB25 CB61 CB67 DA06 DA08
GA06 GA10 GA16
4H039 CA42 CH10